

RECORDING LIQUID

Patent Number: JP10007967
Publication date: 1998-01-13
Inventor(s): NISHIMURA TORU; SANO HIDEO; TAKIMOTO HIROSHI
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP10007967
Application Number: JP19960164150 19960625
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D11/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording liquid which has excellent storage stability and delivery stability and can give black recorded matter excellent in printing density, water resistance and light resistance to plain paper by mixing an aqueous medium with a specified colorant.

SOLUTION: This liquid comprises an aqueous medium (e.g. diethylene glycol, isopropyl alcohol and water) and at least one member selected from among the colorants which, in the form of free acids, are represented by formula I or II [wherein R<1> to R<4> are each a 1-4C alkyxyl, a 2-8C alkoxyalkoxyl, a 1-4C alkyl which may be substituted with morpholino or H, or R<1> and R<2> or R<3> and R<4> may be combined with each other to form morpholino together the nitrogen atom to which they are bonded, provided that R<1> and R<2> can not be hydrogen atoms simultaneously; X and Y are each a 1-4C alkoxy, a 1-4C alkyl or a 2-9C acylamino; Z and W are each COOH, (substituted)carbamoyl or morpholinocarbonyl, provided that they can not be COOH groups simultaneously; R<5> is H or a phenyl which may be substituted with COOH; and l and m are each 0 or 1, provided they can not be 0 simultaneously].

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)

Generated Document

(11) Publication number: 10007967 A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 08164150

(51) Intl. Cl.: C09D 11/02

(22) Application date: 25.06.96

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 13.01.98

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

(72) Inventor: NISHIMURA TORU
SANO HIDEO
TAKIMOTO HIROSHI

(74) Representative:

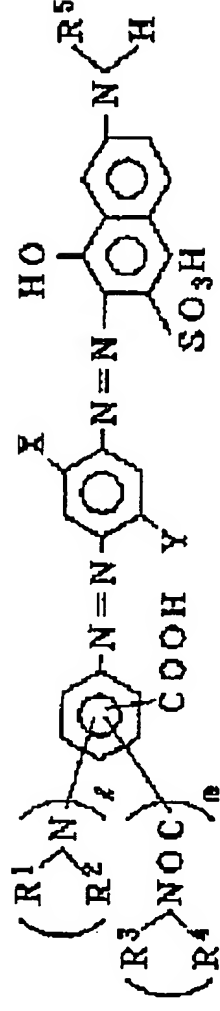
(54) RECORDING LIQUID

(57) Abstract:

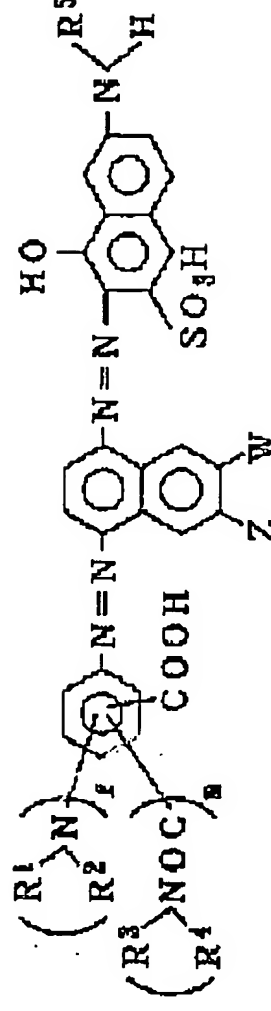
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording liquid which has excellent storage stability and delivery stability and can give black recorded matter excellent in printing density, water resistance and light resistance to plain paper by mixing an aqueous medium with a specified colorant.

SOLUTION: This liquid comprises an aqueous medium (e.g. diethylene glycol, isopropyl alcohol and water) and at least one member selected from among the colorants which, in

the form of free acids, are represented by formula I or II [wherein R1 to R4 are each a 1-4C alkoxy, a 2-8C alkoxyalkoxy, a 1-4C alkyl which may be substituted with morpholino or H, or R1 and R2 or R3 and R4 may be combined with each other to form morpholino together the nitrogen atom to which they are bonded, provided that R1 and R2 can nor be hydrogen atoms simultaneously; X and Y are each a 1-4C alkoxy, a 1-4C alkyl or a 2-9C acylamino; Z and W are each COOH, (substituted) carbamoyl or morpholinocarbonyl, provided that they can not be COOH groups simultaneously; R5 is H or a phenyl which may be substituted with COOH; and l and m are each 0 or 1, provided they can not be 0 simultaneously].



I



II

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7967

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 9 D 11/02識別記号
P T F

庁内整理番号

F I
C 0 9 D 11/02技術表示箇所
P T F

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-164150

(22)出願日 平成8年(1996)6月25日

(71)出願人 00005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 西村 透

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 佐野 秀雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 滝本 浩

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 記録液

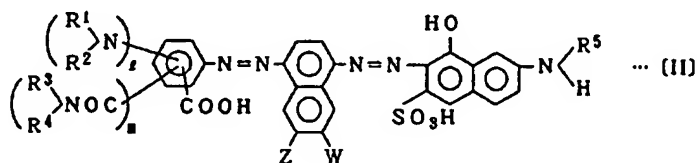
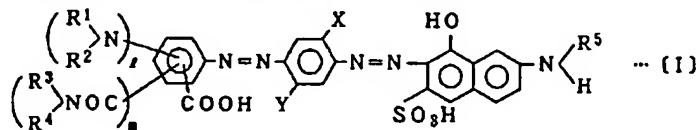
(57)【要約】

【課題】 インクジェット記録用、筆記用具用等として用いられ、普通紙に記録した場合、黒色系の記録物を得ることができ、その印字濃度及び耐光性、耐水性が優れている他、記録液としての保存安定性及び吐出安定性も

良好な記録液を提供する。

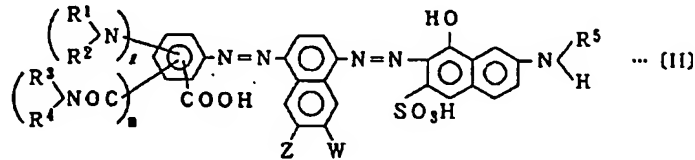
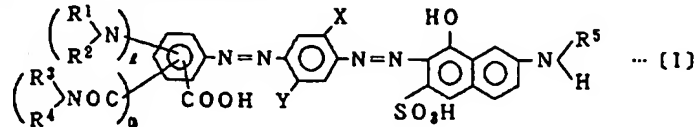
【解決手段】 水性媒体と遊離酸型が下記一般式〔I〕又は〔II〕で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする記録液。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体と遊離酸型が下記一般式〔I〕又は〔II〕で示される色素から選ばれる少なくとも1種



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は各々独立に炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコシアルコキシ基もしくはモルホリノ基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、又は水素原子を表わすか、あるいは R^1 及び R^2 とこれらが結合している窒素原子、もしくは R^3 及び R^4 とこれらが結合している窒素原子とが各々モルホリノ基を形成してもよい。但し、 R^1 と R^2 が同時に水素原子を表わすことはない。 X 及び Y は、各々独立に炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～9のアシルアミノ基を表わし、 Z 及び W は独立に COOH 基、置換していてもよいカルバモイル基、又はモルホリノカルボニル基を表わすが、同時に COOH 基を表わすことはなく、 R^5 は水素原子、又は COOH 基で置換されていてもよいフェニル基を表わす。 l 、 m は独立に0又は1を表わすが、同時に0であることはない。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は記録液に関するものである。詳しくはインクジェット記録に適した黒色の記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】直接染料や酸性染料等の水溶性染料を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、いわゆるインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、電子写真用紙等のPPC(プレイン ペーパー コピア)用紙、ファンホールド紙(コンピューター等の連続用紙)等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性に優れ、かつ微小な吐出オリフィスから安定して吐出されることが必要であり、従って使用できる溶剤が著しく制限される。一方、記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して

の色素を含有することを特徴とする記録液。

【化1】

充分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されるが、これ等の多くの要求を同時に満足させることは困難であった。

【0003】このため種々の方法(例えば特開昭55-144067号、特開昭55-152747号、特開昭57-207660号、特開昭59-226072号、特開昭61-2776号、特開昭61-57666号、特開昭62-190269号、特開昭62-190271号、特開昭62-190272号、特開昭62-197476号、特開昭62-250082号、特開昭62-246975号、特開昭62-256974号、特開昭62-288659号、特開昭63-8463号、特開昭63-22867号、特開昭63-117079号、特開昭63-30567号、特開昭63-33484号、特開昭63-63764号、特開昭63-105079号、特開昭64-31877号、特開平1-93389号、特開平1-210464号、特開平1-240584号、特開平2-16171号、特開平2-140270号、特開平3-200882号、特開平5-262998号各号公報)等が提案されているが、市場の要求を十分に満足するには到っていない。

【0004】また、英国特許(GB)2251625明細書、特表平6-504562号公報には本願発明と類似した構造の色素がインクジェット記録に使用できることが記載されている。しかし、これらの色素は3つのナフタレン環が2つのアゾ基を介して連結した構造であり、このような構造の色素はブロンズ化しやすく、十分な色濃度が得られない傾向がある。

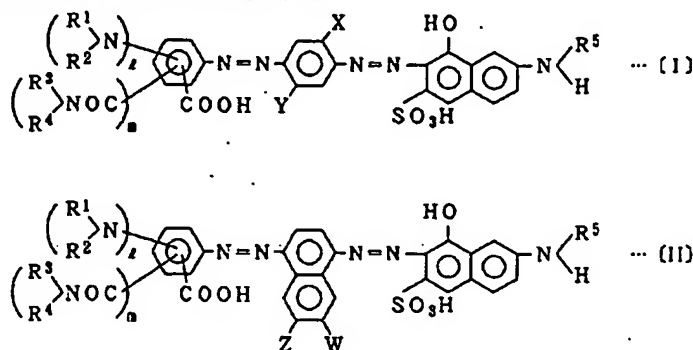
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録用、筆記用等として、普通紙に記録した場合にも印字品位が良好であると共に、記録画像の濃度が高く、耐光性やとりわけ耐水性及び記録画像の色調に優れており、長期間保存した場合の安定性が良好であり、安

定した吐出の可能なブラックの記録液を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、記録液成分として特定の色素を使用した場合に、上記の目的が達成されることを確認し、本発明を達成したものである。即



【0008】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は各々独立に炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコシアルコキシ基もしくはモルホリノ基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、又は水素原子を表わすか、あるいは R^1 及び R^2 とこれらが結合している窒素原子、もしくは R^3 及び R^4 とこれらが結合している窒素原子とが各々モルホリノ基を形成してもよい。但し、 R^1 と R^2 が同時に水素原子を表わすことはない。X及びYは、各々独立に炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数2～9のアシルアミノ基を表わし、Z及びWは独立にCOOH基、置換していてもよいカルバモイル基、又はモルホリノカルボニル基を表わすが、同時にCOOH基を表わすことはなく、 R^5 は水素原子、又はCOOH基で置換されていてもよいフェニル基を表わす。l、mは独立に0又は1を表わすが、同時に0であることはない。)

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用する色素は、遊離酸の型が前記一般式(I)又は(II)で表わされるものから選ばれる。一般式(I)及び(II)において R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような炭素数1～4のアルキル基(これらは直鎖状でも分岐鎖状でもよい)、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシメチル基のような炭素数1～4のアルコキシ基置換アルキル基、メトキシエトキシエチル基、メトキシプロポキシエチル基のような炭素数2～8のアルコシアルコキシ基置換アルキル基又はモルホリノプロピル基等のモルホリノ基置換アルキル基などを表わす。但し、 R^1 及び R^2 とが同時に水素原子を表わすことはない。

【0010】又、 R^1 及び R^2 あるいは R^3 及び R^4 がそれぞれこれらが結合している窒素原子と共に、モルホリノ基を形成してもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 と

ち本発明の要旨は、水性媒体と遊離酸型が下記一般式(I)又は(II)で表わされる色素の少なくとも1種を含有する記録液に存する。

【0007】

【化2】

しては、エーテル結合を含む基あるいは水素原子であることが好ましい。X及びYは、メチル基、エチル基、ブチル基のような炭素数1～4のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基のような炭素数1～4のアルコキシ基又はアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等の炭素数2～5のアルキルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、p-メトキシベンゾイルアミノ基のようなアルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリールカルボニルアミノ基等のアシルアミノ基を表わすが、本発明においては上記のうちアルコキシ基又はアシルアミノ基であることが好ましく、更にXがアルコキシ基であり、Yがアルコキシ基又はアシルアミノ基であることがより好ましい。

【0011】尚、上記の基において、炭素数が3以上のアルキレン鎖が含まれる場合、そのアルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。Z及びWは、COOH基、CONH₂基、CONHCH₃基、CONHC₂H₅基、CONHC(CH₃)₃基、もしくはCON(C₂H₅OC(CH₃)₃)₂基のような炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数1～4のアルコキシ基置換アルキル基を置換基として有する置換カルバモイル基又はモルホリノカルボニル基を表わす。Z及びWとしては片方がCOOH基であり、他方がカルバモイル基、アルコシアルキル基の置換したカルバモイル基、またはモルホリノカルボニル基であることが好ましい。

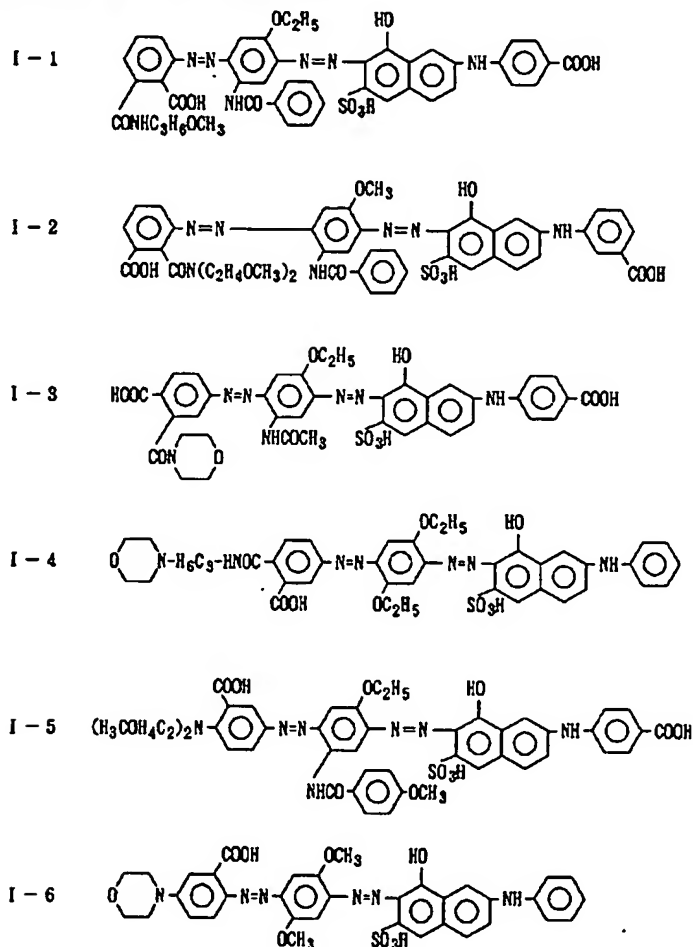
【0012】 R^5 は水素原子、フェニル基、又はm-カルボキシフェニル基、p-カルボキシフェニル基、2,4-ジカルボキシフェニル基等の少なくとも1つのカルボキシル基で置換されたフェニル基を表わす。本発明で 사용되는色素は一般式(I)又は(II)で示される遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。また、分子中の酸基の一部が塩型のものであ

ってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてはNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アンモニウム塩、有機アミンの塩が挙げられる。有機アミンの例としては、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン又は炭素数2~4のアルキレンイミン単位を2~10個有するポリアミン等が挙げられ、これらの1級、2級もしくは3級有機アミンによる置換アンモニウム塩を形成する。これらの塩型の場

合、その塩の種類は1種類に限られず、色素1分子中に複数種の塩型が含まれていてもよいし、異なる塩型の色素が混在していてもよい。これ等の色素の具体例としては、例えば以下のNo. I-1~No. I-9及びNo. II-1~No. II-6に示す構造のアゾ染料が挙げられる。

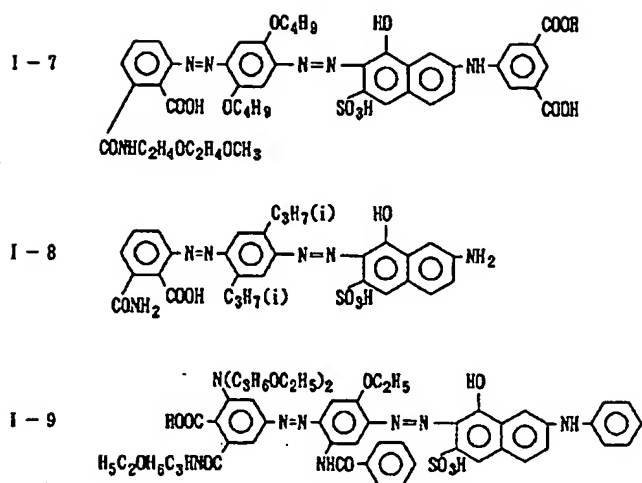
【0013】

【化3】



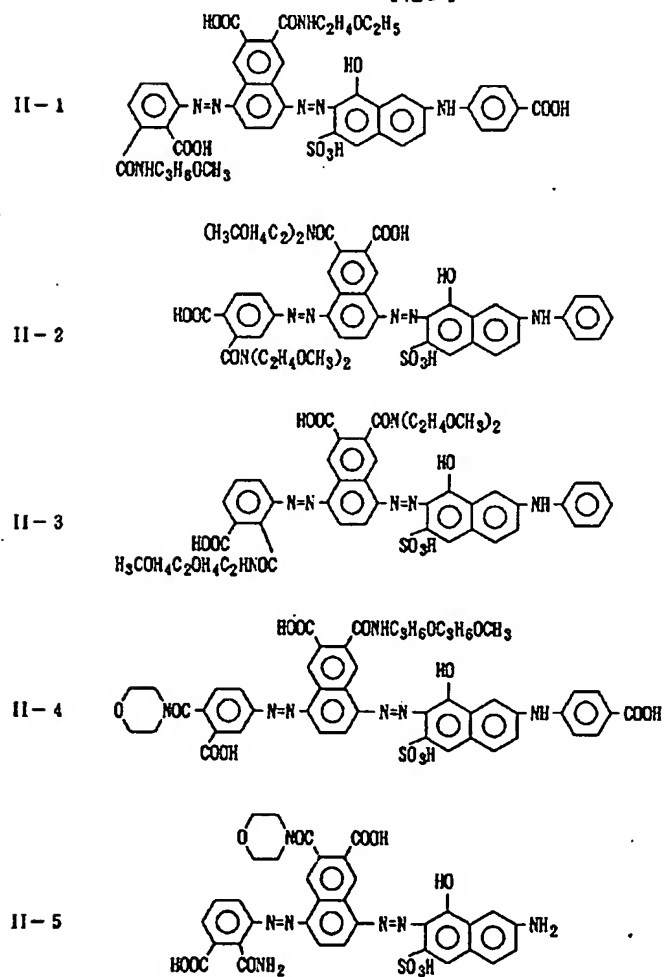
【0014】

【化4】



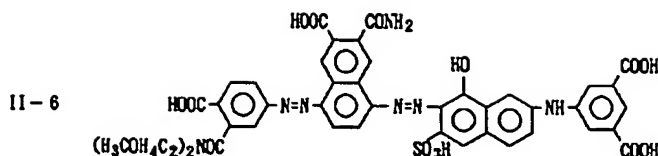
【0015】

【化5】



【0016】

【化6】



【0017】本発明で用いる一般式〔I〕又は〔II〕で示されるジスアゾ系色素は、周知の方法、例えば細田豊著「新染料化学」（昭和48年12月21日 技報堂発行、第396～409頁参照）に従って、ジアゾ化、カップリング工程を経て製造することができる。記録液中における前記一般式〔I〕又は〔II〕の色素の含有量としては、記録液全量に対して0.5～5重量%、特に2～4重量%程度が好ましい。

【0018】本発明においては、前記一般式〔I〕又は〔II〕で示される色素を単独あるいは複数使用する。複数の場合は、それぞれの一般式のもを複数種使用しても良いが、双方の一般式の色素をそれぞれ一種以上づつ使用するのでもよい。また、他の周知の黒色色素を併用したり、色調調整のために、他の色調（例えばマゼンタ、シアン、イエロー）の色素を併用してもよい。

【0019】本発明に用いられる水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（重量平均分子量（Mw）＝190～400）、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トリエタノールアミン等を含むのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45～95重量%の範囲で使用される。

【0020】本発明の記録液に、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5.0重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。本発明の記録液はそれ自体黒色であって黒色の画像を形成するのは勿論、マルチカラーないしフルカラーの画像についても、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色の記録液を併用することにより形成することができる。具体的には、イエローについては、例えばC. I. Direct Yellow 86、142、もしくは132、又はC. I. Acid Yellow 23等の少なくとも一

種、マゼンタについては、例えばC. I. Acid Red 35、37、52、257、もしくは289、または、C. I. Direct Red 80等の少なくとも一種、シアンについては、例えばC. I. Direct Blue 86、もしくは199、又は、C. I. Acid Blue 9等の少なくとも一種のような色素を含有する記録液を本発明の記録液と併用することにより形成することができる。該黒色以外の記録液は、上記の色素を使用する以外は、本発明の記録液と同様の組成であるのが好ましい。すなわち、上記の色素の他に水性媒体及び必要に応じて各種添加物を含むものである。

【0021】本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具等に使用するのに適するが、特に、インクジェット記録用に適している。該インクジェット記録用の装置の吐出手段としては、電気エネルギー、熱エネルギー等を用いたものが使用できる。

【0022】

【実施例】以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

実施例1

ジエチレングリコール10重量部、イソプロピルアルコール3重量部、前記No. I-1の色素3重量部に水を加え、アンモニア水でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この組成物を充分に混合して溶解し、孔径1μmのテフロンフィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。

【0023】得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター（商品名 BJ-10V、キヤノン社製品）を用いて電子写真用紙（ゼロックス社製品）にインクジェット記録を行い、高濃度（1.33）の黒色の印字物を得た。また、下記（a）、（b）、（c）及び（d）の方法による諸評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0024】（a）記録画像の耐光性：キセノンフェドメーター（スカ試験機社製品）を用い、記録紙に100時間照射した。照射後の変退色は小さかった。

（b）記録画像の耐水性：

耐水性試験

（1）試験方法

水道水中に記録画像を5分間浸漬したのち、

① 目視にて画像の滲みを調べた。

② 浸漬前後のベタ印字部分のOD値（印字濃度）をマ

クベス濃度計 (TR927) にて測定した。

(2) 試験結果

上記①の結果、画像の滲みはわずかであった。上記②の浸漬前後のベタ印字部分の濃度変化を下記式によるOD残存率の値で示すと、98.9%であった。

【0025】

【数1】OD残存率(%) = (浸漬後OD値 / 浸漬前OD値) × 100

【0026】(c) 記録液の保存安定性：記録液をテフロン容器中に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出は認められなかった。

(d) 吐出の安定性：気温30℃、相対湿度20%に調整された室内でも3時間連続して安定な吐出が可能であった。

以上の(a)、(b)、(c)、(d)の評価において、目視判定は○：良好、△：やや劣る、×：不良の三段階で評価した。

【0027】実施例2～4

実施例1において用いた前記No. I-1の色素の代わりに、前記No. I-2、No. I-5及びNo. II-1の色素をそれぞれ使用した以外は、実施例1の方法により、記録液を調製し、これを用いて印字を行い、黒色の記録物を得た。更にこの記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。この結果、実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。OD残存率は各々99.0%、98.8%、99.2%であった。結果を以下の表-1に示す。

【0028】比較例1

実施例1におけるNo. I-1の色素の代わりにC.

I. フードブラック2を用い、実施例1と同様にして組

成物を調製、次いで処理して記録液を得た。この記録液を用い、実施例1と同様に印字し、黒色の記録物を得た。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を以下の表-1に示す。

【0029】比較例2

実施例1におけるNo. I-1の色素の代わりに特開平7-34020に記載されている色素No. (1) (下記構造式*1)の色素を用い、実施例1と同様にして組成物を調製、次いで処理して記録液を得た。この記録液を用い、実施例1と同様に印字し、黒色の記録物を得た。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を以下の表-1に示す。

【0030】比較例3

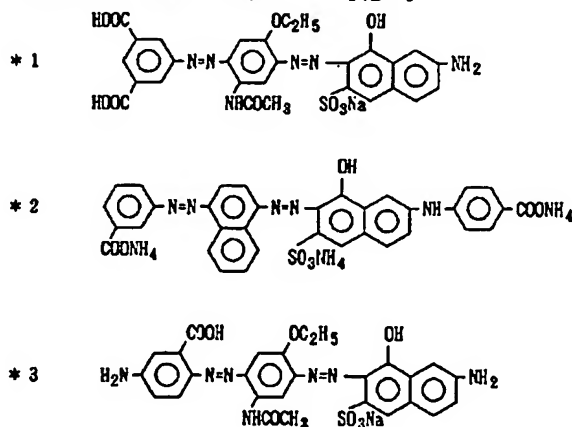
実施例1におけるNo. I-1の色素の代わりにWO-9213037に記載されているFormula (3) (下記構造式*2)の色素を用い、実施例1と同様にして組成物を調製、次いで処理して記録液を得た。この記録液を用い、実施例1と同様に印字し、黒色の記録物を得た。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を以下の表-1に示す。

【0031】比較例4

実施例1におけるNo. I-1の色素の代わりに特開平7-034020に記載されている下記構造式*3の色素を用い、実施例1と同様にして組成物を調製、次いで処理して記録液を得た。この記録液を用い、実施例1と同様に印字し、黒色の記録物を得た。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を以下の表-1に示す。

【0032】

【化7】



【0033】

【表1】

表 - 1

		色 素 No.	(a) 耐光性	(b) 耐 水 性			(c) 保 存 安定性	溶解性	(d) 吐 出 安定性
				目 視 判 定	印 字 濃 度	OD 残存率			
實 施 例	1	I - 1	○	○	1.33	98.9%	○	○	○
	2	I - 2	○	○	1.34	99.0	○	○	○
	3	I - 5	○	○	1.32	98.8	○	○	○
	4	II - 1	○	○	1.30	99.2	○	○	○
比較例 1	C. I. PB-2	△	×	1.37	33.6	○	○	△	
比較例 2	* 1	○	○	1.32	98.5	△	○	△	
比較例 3	* 2	○	○	1.22	99.1	△	○	△	
比較例 4	* 3	○	△	1.25	94.3	△	△	△	

○; 良好 △; やや劣る ×; 不良

【0034】実施例5～21

実施例1において用いた前記No. I-1の色素の代わりに、前記No. I-3、No. I-4、No. I-6～I-9、No. II-2～II-6の色素のそれぞれを使用し、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、黒色の記録物を得た。この記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行なった。その結果、

実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。

【0035】

【発明の効果】本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具用等として用いられ、普通紙に記録した場合、黒色系の記録物を得ることができ、その印字濃度及び耐光性、耐水性が優れている他、記録液としての保存安定性及び吐出安定性も良好である。